

| | |
|---------|--|
| 氏名 | 田 中 圭 介 |
| 授与した学位 | 博 士 |
| 専攻分野の名称 | 理 学 |
| 学位授与番号 | 博甲第1465号 |
| 学位授与の日付 | 平成8年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当) |
| 学位論文題目 | X-ray and Dielectric Studies of Ferrielastic Phase Transition (X線および誘電測定によるフェリ弾性相転移の研究) |
| 論文審査委員 | 教授 澤田 昭勝 教授 中村 快三 教授 山寄比登志 教授 安福 精一 教授 佐藤 公行 |

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

$A(\text{CH}_3)_4^+$ を1価の陽イオン分子、 XBr_4^{2-} を2価の陰イオン分子とすると、化学式 $[\text{A}(\text{CH}_3)_4]_2\text{XBr}_4$ で表される結晶の構造相転移について系統的な研究を行った。 $\text{A}(\text{CH}_3)_4^+$ に $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$ または $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ を、 XBr_4^{2-} に CoBr_4^{2-} 、 MnBr_4^{2-} または ZnBr_4^{2-} を置換した5種類の単結晶を育成した。X線測定より自発歪 $x_{ss}(T)$ を、誘電測定により誘電率 $\epsilon'(T)$ を測定した。

これら5種類の結晶は、いずれも斜方相から単斜相へ相転移する。陽イオン分子に $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$ を置換した結晶 $[\text{P}(\text{CH}_3)_4]_2\text{XBr}_4$ ($\text{X}=\text{Co}, \text{Mn}$)では、自発歪 $x_{ss}(T)$ は、低温になっても正の値のままであった。一方、陽イオン分子に $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ を置換した結晶 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{XBr}_4$ ($\text{X}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$)では、自発歪 $x_{ss}(T)$ は、温度を下げていくと正の値から負の値へ符号が逆転することを見出した。5種類の結晶の誘電率 $\epsilon'(T)$ は特異な温度依存性を示した。

本研究により以下のことが結論される。

- (1) この構造相転移には陽イオン分子 $\text{A}(\text{CH}_3)_4^+$ が主要な役割をはたし、陰イオン分子 XBr_4^{2-} は副次的な役割をする。
- (2) $[\text{P}(\text{CH}_3)_4]_2\text{XBr}_4$ 結晶は同じ正の符号をもつ二つの副格子歪からなる強弾性体であり、 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{XBr}_4$ 結晶は正と負の符号をもつ二つの副格子歪からなるフェリ弾性体であると考えられる。

論文審査結果の要旨

本研究は、1価の陽イオン分子 $A(\text{CH}_3)_4^+$ ($A=\text{P}, \text{N}$)と2価の陰イオン分子 XBr_4^{2-} ($\text{X}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$)からなる結晶 $[\text{A}(\text{CH}_3)_4]_2\text{XBr}_4$ の構造相転移を系統的に研究したものである。陽イオン分子と陰イオン分子をそれぞれ置換した5種類の単結晶について自発歪 x_s と誘電率 ϵ' を測定し、以下の結果を得ている。

[1] これら5種類の結晶は、いずれも空間群 Pmcn をもつ高温相から空間群 $\text{P12}_1/\text{c1}$ をもつ低温相へ相転移する。

[2] 陽イオン分子として $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$ をもつ結晶の自発歪 x_s は単斜相において正の符号のままであるが、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ をもつ結晶の自発歪 x_s は補償温度 T_z において正から負へ符号が反転する。

[3] 陽イオン分子として $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$ をもつ結晶の誘電率 ϵ' は単斜相において単調な変化を示すが、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ をもつ結晶の誘電率 ϵ' は山や谷を示す。

[4] この構造相転移には陽イオン分子が主要な役割をはたし、陰イオン分子は副次的な役割をする。

[5] 陽イオン分子として $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$ をもつ結晶は二つの同符号をもつ副格子歪からなる強弾性体であり、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ をもつ結晶は二つの異符号をもつ副格子歪からなるフェリ弾性体であると考えられる。

以上のように本研究はフェリ弾性相転移について新たな知見を与えており、博士の学位論文に値するものと判定した。